

DERWENT-ACC-NO: 1996-120422

DERWENT-WEEK: 200042

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hologram photosensitive recording material of
good chemical stability contg. heat hardened epoxy!
oligomer and/or monomer contg. fluorene deriv.,
polymerisable monomer, photoinitiator, and sensitising dye

INVENTOR: ITO H; OE Y ; WATANABE J

PATENT-ASSIGNEE: TOPPAN PRINTING CO LTD[TOPP]

PRIORITY-DATA: 1994JP-148245 (June 29, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 08016077 A	January 19, 1996	JA
JP 3075082 B2	August 7, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 08016077A	N/A	1994JP-148245
June 29, 1994		
JP 3075082B2	Previous Publ	1994JP-148245
June 29, 1994		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	G03F7/004	20060101
CIPS	G03F7/027	20060101
CIPS	G03F7/029	20060101
CIPS	G03H1/02	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08016077 A

BASIC-ABSTRACT:

Hologram photosensitive recording material comprises: (A) heat
hardened epoxy
oligomer and/or monomer contg. fluorene deriv. which is solvent

soluble and
cation polymerisable and solid at normal temp. and pressure; (B)
polymerisable
monomer having at least one radical polymerisable ethylenically
unsatd.
coupling which is liq. at normal temp, normal pressure and which has
a b.pt. of
100? C or more at normal temp. and having refractive index different
from the
heat hardener epoxy oligomer and/or monomer (A); (C) photoinitiator
for
generating radicals and Bronsted acid or Lewis acid for activating a
radical
polymerisation and a cation polymerisation at the same time when it
is exposed
by chemical action radiation; and (D) sensitising dye for sensitising
the
photoinitiator.

ADVANTAGE - The hologram material and recording medium have good
chemical
stability, environmental resistance resolution, diffraction
efficiency,
transparency and regenerated wavelength reproducibility.

TITLE-TERMS: HOLOGRAM PHOTSENSITISER RECORD MATERIAL CHEMICAL
STABILISED

CONTAIN HEAT HARDEN POLYEPOXIDE OLIGOMER MONOMER FLUORENE
DERIVATIVE POLYMERISE PHOTOINITIATOR SENSITIVE DYE

DERWENT-CLASS: A18 A89 G06 P84 V07

CPI-CODES: A02-A09; A05-A01E; A10-B06; A11-C02; A12-L02E; G06-D;
G06-E;

G06-F03B;

EPI-CODES: V07-F02C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D21 D18; P0464*R D01 D22 D42 F47; H0237*R; K9643 K9621;
M9999

M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; H0011*R;

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01; ND04; B9999 B4580 B4568; B9999 B4397 B4240; K9870
K9847

K9790; B9999 B3372*R; Q9999 Q8640 Q8606; Q9999 Q8673*R Q8606;
N9999

N6177*R; B9999 B4444 B4240;

Polymer Index [1.3]

018 ; B9999 B5630 B3510 B3372;
 Polymer Index [1.4]
 018 ; A999 A157*R; A999 A179 A157;
 Polymer Index [2.1]
 018 ; G0022*R D01 D51 D53 G0817*R D54 G0975*R D55; H0000;
 H0011*R;
 L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; S9999 S1376; K9370;
 Polymer Index [2.2]
 018 ; ND01; ND04; B9999 B4580 B4568; B9999 B4397 B4240; K9870
 K9847
 K9790; B9999 B3372*R; Q9999 Q8640 Q8606; Q9999 Q8673*R Q8606;
 N9999
 N6177*R; B9999 B4444 B4240;
 Polymer Index [2.3]
 018 ; C999 C077 C000; C999 C293;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1996-038045

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1996-100865

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-16077

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02				
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/027	5 1 5			
7/029				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-148245	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月29日	(72) 発明者	伊藤 浩光 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	大江 靖 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 二郎 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホログラム感光性記録材料およびホログラム感光性記録媒体並びにそれを用いたホログラム製造方法

(57) 【要約】

【目的】 化学的安定性、耐環境性、解像度、回折効率、透明性、再生波長再現性に優れたホログラム感光性記録材料およびホログラム感光性記録媒体並びにそれを用いたホログラム製造方法を提供する。

【構成】 溶媒可溶性でカチオン重合可能であり、常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体を含有する熱硬化性エポキシオリゴマーおよび／または単量体と、常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有し、上記オリゴマーおよび／または単量体と屈折率の異なる重合性モノマーと、化学作用放射線に露光するとラジカル重合およびカチオン重合を活性化するようなラジカル種およびブレンスッテド酸またはルイス酸を同時に発生する光開始剤と、増感色素とから構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 溶媒可溶性、カチオン重合可能であり、かつ常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体を含む熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体と、(B) 常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有し、熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)と屈折率の異なる重合性モノマーと、(C) 化学作用放射線に露光するとラジカル重合およびカチオン重合を活性化するラジカル種およびブレンスツェット酸またはルイス酸を同時に発生する光開始剤と、(D) 光開始剤(C)を増感せしめる増感色素からなることを特徴とするホログラム感光性記録材料。

【請求項2】前記光開始剤(C)がジフェニルヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1記載のホログラム感光性記録材料。

【請求項3】前記増感色素(D)がシアニンまたはメロシアニン系染料、クマリン系染料、カルコン系染料、ボルフィリン系染料から選ばれた有機染料化合物であることを特徴とする請求項1記載のホログラム感光性記録材料。

【請求項4】請求項1乃至3に記載のホログラム用感光性記録材料を溶媒に溶解して調製した感光液を基板上に塗布、乾燥してなる感光層と、酸素遮断膜とを設けてなることを特徴とするホログラム感光性記録媒体。

【請求項5】請求項4記載のホログラム用感光性記録媒体の感光層に対して、ホログラフィックな露光を施し潜像を形成した後、唯一の処理工程として60～120℃の範囲で、1～30分間の加熱処理をすることによりホログラムを製造することを特徴とするホログラム製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、体積位相型ホログラム形成に用いられるホログラム感光性記録材料及びホログラム感光性記録媒体並びにそれを用いたホログラム製造方法にかかり、可視光、とくにアルゴンレーザ光、或いは電子線に対して高感度で、さらに耐候性及び保存安定性に優れ、かつ解像度、回折効率、透明性などのホログラム特性値が良好なホログラム感光性記録材料及びホログラム感光性記録媒体並びにそれを用いたホログラム製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ホログラムは三次元立体像の再生が可能であることから、その優れた意匠性、装飾効果から書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフトなどに利用されている。またホログラムはサブミクロン単位での情報の記録と等価であるといえることから有価証券、クレジットカードなどの偽造防止用のマーク

などにも利用されている。

【0003】とくに体積位相型ホログラムは、ホログラム記録媒体中に光学的吸収ではなく屈折率の異なる空間的な干渉縞を形成することによって、像を通過する光ビームを吸収することなく位相を変調することができるため、近年においては、ディスプレイ用途の他に、自動車搭載用のヘッドアップディスプレイ(HUD)に代表されるホログラム光学素子(HOE)への応用が期待されている。

【0004】ところで体積位相型ホログラム記録材料は、可視発振波長を持つレーザ光に高感度で感光し、しかも高い解像性を示すことが要求されている。また、実際にホログラムの形成に使用するに当たり、ホログラムの回折効率、再生光の波長再現性やバンド幅(再生光ピークの半値幅)等の特性がその目的に合うことが要求される。とくにHOE用のホログラム記録材料には、回折効率が空間周波数5000～6000本/mmで90%以上、再生光のピークの半値幅(バンド幅)が20～30nm、再生波長のピーク波長は、撮影波長から5nm以内であることが望ましく、さらに、長期にわたって保存安定性に優れていることも必要とされている。

【0005】ホログラム作製に関する一般原理は、いくつかの文献や専門書、たとえば「ホログラフィックディスプレイ」(辻内順平編;産業図書)2章に記載されている。これらによれば、二光束のコヒーレントな一般には、レーザ光の一方を記録対象物に照射し、それからの全反射光を受け取れる位置に感光性の記録媒体、例えば写真用乾板が置かれる。記録媒体には、対象物からの反射光の他に、もう一方のコヒーレントな光が、対象物に当たらずに直接照射される。対象物からの反射光を対象光、また直接媒体に照射される光を参照光といい、参照光と対象光との干渉縞が画像情報として記録される。次に、処理された記録媒体が光に曝され、適切な目の位置で観測されると、照明光源からの光は、記録の際に対象物から記録媒体に最初に到達した反射光の波面を再現するようにホログラムによって回折され、その結果、対象物の実像と似た物体像が三次元的に観測される。参照光と対象光を同じ方向から記録媒体に入射させて形成されるホログラムは透過型ホログラムとして知られている。一方、互いに記録媒体の反対側から入射させて形成したホログラムは、一般に反射型ホログラムとして知られている。透過型ホログラムは、例えば米国特許第3506327号公報、米国特許第3894787号公報などで開示されているような公知の方法によって得ることができる。また、反射型ホログラムは、例えば米国特許第3532406号公報に開示された公知の方法で作製できる。

【0006】像として形成されたホログラムを比較する値としては屈折率変調がある。これは、記録媒体に直接的に二光束が媒体となす角度が同じようにして照射

し、回折格子を作製した時、その回折格子によって回折される入射光の割合すなわち回折効率並びに記録媒体の厚さより特定される値である。屈折率変調は、体積型ホログラムの露光部および未露光部、すなわち光が干渉して強め合う部分と弱め合う部分で生じる屈折率の変化の定量的尺度であり、コーゲルニック (H. Kogelnik) の理論式 [Bell. Syst. Tech. J., 48, 2909, (1969)] によって求めることができる。一般に、反射位相型ホログラムは透過型ホログラムに比べて解像度が高い、すなわち1mm当りに形成される干渉縞の数が多いために記録が困難であり、高い屈折率変調を得ることが難しい。

【0007】このような体積位相型ホログラムの記録材料としては、従来、漂白処理銀塩および重クロム酸ゼラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。この重クロム酸ゼラチン系の感光材料は、その高い回折効率と低ノイズ特性によって、体積位相型ホログラムを記録するのに最も広く用いられる材料である。しかし、この感光材料は貯蔵寿命が短く、作製の度に調製しなければならない。また、湿式現像を行うため、ホログラム作製の際に必要となるゼラチンの膨潤および収縮過程においてホログラムの変形を生じる。このため、ホログラムの再現性が悪いという問題点も有している。また、銀塩感材は、記録後に煩雑な処理を必要とし、安定性および作業性の観点から満足できる感光材料ではない。さらに、これらの上記の感光材料は、何れも耐環境特性、例えば耐湿性、耐候性に劣るという問題点を有していた。

【0008】これに対して、耐環境特性に優れ、かつ、高解像度、高回折効率などのホログラム記録材料の有すべき特性を備えた材料として、ポリ-N-ビニルカルバゾールを用いたホログラム記録材料があげられる。例えば、架橋剤として環状スス- α -ジカルボニル化合物と増感剤からなるホログラム記録材料 (特開昭60-45283号公報)、1, 4, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-無水-2, 3-ジカルボン酸と色素からなるホログラム記録材料 (特開昭60-227280号公報)、2, 3-ボルナンジオンとチオフラビンからなるホログラム記録材料 (特開昭60-260080号公報)、チオフラビンTとヨードホルムからなるホログラム (特開昭62-123489号公報) 等が提案されている。ところがこれらのホログラム記録材料は、やはり湿式現像を必要とするため、煩雑な処理工程を必要とし、再現性に劣るという問題点を有し、またポリ-N-ビニルカルバゾールを主剤とした感光材料であるため、化学的安定度かつ高解像度、耐環境特性に優れているものの、ポリ-N-ビニルカルバゾールは結晶化して非常に白化しやすく、透明性の再現性がわるく、また溶剤に限られてしまうという問題を有している。加えて、感度特性において、なお一層の向上が望まれている。

【0009】また高感度で光硬化出来る材料として、光重合開始剤の構成成分である、3-アクリルマリン類とジアリールヨードニウム塩との組み合わせで用いる光硬化樹脂組成物 (特開昭60-88005号公報)。さらに、該光重合開始剤と担持重合体としてポリメチルメタクリレートとを組み合わせたホログラム記録材料 (特開平4-31590号公報) が提案されており、化学的に安定でかつ高解像度、高感度を有しているものの、湿式処理により空隙を形成させるため、再生波長のピーク波長のばらつきやピーク波長の半値幅の拡大、また、現像の際、膨潤溶媒に担持ポリマーが若干溶解するため、現像むらが起き易いという問題を有し、さらにホログラム中に空隙が多数存在することから、耐熱性及び耐熱圧性に劣るという問題点を有している。

【0010】かかる問題に対して、湿式処理を伴わない1回の処理工程でホログラムの作製が可能な光重合型感光材料が、米国特許第3993485号公報および米国特許第3658526号公報に開示されている。前者は2つのタイプの感光材料があり、第1の例としては、反応性および屈折率の異なる2つの重合可能な不飽和エチレン性モノマーと光重合開始剤の組み合わせ、例えばシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよびベンゾインメチルエーテルからなり、これを2枚のガラス板に挟持し、二光束光学系で露光することによってホログラム記録できる感光性樹脂組成物である。また、第2の例としては、同程度の屈折率を持つ重合可能な不飽和エチレン性モノマーとそれが重合する際に架橋剤として働く不飽和エチレン性モノマー、および2つのモノマーと屈折率を異にする非反応性化合物と重合開始剤の4成分、例えばブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1-フェニルナフタレンおよびベンゾインメチルエーテルからなり、第1の例と同様にしてホログラムを作製することができる感光性樹脂組成物である。何れの感光性樹脂組成物を用いても、二光束によってできる干渉縞の光強度が強くなる部分でより反応性の高いモノマーの重合が進むと共に、モノマーの濃度勾配が生じ、反応性の高いモノマーは光強度の強い部分に、また反応性の低いモノマーあるいは非反応性化合物は光強度の弱い部分に拡散する。このようにして干渉縞が屈折率の差で記録され、体積位相型ホログラムが形成される。

【0011】しかしながら、従来のこのようなホログラム記録用感光性樹脂組成物にあっては、次のような問題点がある。すなわち、第1の例で示されたものは、反応性の低いモノマーもある程度の重合が起こり、高い屈折率変調が得られない。第2の例では、非反応性化合物である1-フェニルナフタレンがホログラム完成後も、低分子量の化合物として系内に存在するため、保存安定性がない。また何れの例においても低分子量の混合物で粘度が低い場合、基板に挟持しにくいことや厚膜を形成し

にくいことなど、作業性および再現性に多くの問題を有する。

【0012】後者の米国特許第3658526号公報には、ポリマーマトリックス中に液体モノマーおよび光重合可能なエチレン性モノマーおよび光重合開始剤を配合したホログラム記録材料からなる安定なホログラムの製造方法が開示され、化学作用放射線の1回露光によって、永久的な体積位相型ホログラムが得られる。形成されるホログラムは、引き続き化学作用放射線の全面照射によって、定着される。ここで開示されたホログラム記録材料は作業性や再現性などの点で多くの利点を与えようとするものであるが、その回折効率も低い。このホログラム記録材料においては、完成したホログラムの屈折率変調は、0.001から0.003の範囲である。その結果、形成されたホログラムの再生像は限られた輝度しか持たない。ホログラム記録層を厚くすることによってある程度の輝度を持たせることも可能ではあるが、この解決方法は、製造者に対して多量のホログラム記録材料を使用させる結果になると共に、ある媒体、例えば車載用のヘッドアップディスプレイなどのような合わせガラス中に固定させて用いる場合などに支障をきたす。また、これによって形成されたホログラムは、一般に長時間保存によって回折効率の低下が起こることも留意されるべきである。

【0013】この米国特許第3658526号公報に開示されたホログラム記録材料の製造法も含めた改良技術として、米国特許第4942112号公報および米国特許第5098803、また特開平2-3081号公報および特開平2-3082号公報に開示されている。これらには熱可塑性樹脂、重合可能な不飽和エチレン性モノマーおよび光重合開始剤を基本組成とし、屈折率変調を向上させるために熱可塑性樹脂または重合可能な不飽和エチレン性モノマーのどちらか一方に芳香環を有する化合物を用いて屈折率差を持たせる工夫をしている。しかしながら、米国特許第3658526号公報に開示されているものと同様に、高分子量の樹脂をバインダーマトリックスとして使用しているため、露光時のモノマーの拡散性が制限され、多くの露光量が必要となると共に高い回折効率を得ることができない。また、この点を改善するために、非反応性の可塑剤を添加しているが、この使用によって、形成されたホログラムの被膜強度に問題点を有すると共に、非反応性である可塑剤がホログラム完成後も、低分子量の化合物として系内に存在し、保存安定性がない。これに加えて、これを保持する担体が熱可塑性樹脂であるため、耐熱性に劣る欠点を有している。

【0014】これに対して上記欠点の改良技術である特開平5-107999号公報によれば、上記特許における可塑剤の代わりにカチオン重合性モノマーおよびカチオン重合開始剤を配合し、ホログラム形成後に非反応性の可塑剤の残留による問題点は解決される。

【0015】しかしながら、ホログラム形成後に定着のためにかなりの光照射を必要とすると共に、定着の際に低分子量のカチオン重合性モノマーが拡散するために、形成されたホログラムに歪が生じ、高い回折効率を得ることができない。また、従来技術と同様に、これを保持する担体が熱可塑性樹脂であるため、耐熱性に劣る欠点を有している。さらに、保持するための担体として、熱可塑性樹脂を用いない系では、粘度が低い基板に挟持しにくいことや厚膜を形成しにくいことなど、作業性および再現性に多くの問題を有している。

【0016】さらに、エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和エチレン性モノマーおよび光ラジカル重合剤からなるホログラム記録用感光性樹脂組成物が特開平5-94014に開示されている。実施例を見る限り2種類のエポキシ樹脂が使用されているが、紫外線硬化性エポキシ樹脂を用いた場合には、ラジカル重合およびカチオン重合を別々の波長域の光で行うなどの煩雑な作業を要すると共に、モノマーの拡散性を調整するために、前露光によって粘度を上げるなどの微調整を必要とし、作業性および再現性が困難である。また、熱硬化性エポキシ樹脂および硬化剤を用いた場合には、定着のためのエポキシ樹脂の硬化にかなりの紫外線硬化と加熱時間を要するため、作業性が非常に悪い。加えて、ここで開示された改良技術においては高い回折効率を得ることができない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、湿式処理を伴わない1回の処理工程でホログラムの作製が可能な光重合型感光材料においては、屈折率変調を得るためのモノマーの重合性或いは分散性の問題、またモノマーを担持する担体及び非反応性添加剤の添加による保存安定性の問題等を有しており、さらにはホログラム作製の作業性、得られるホログラムの回折効率、透明性、再現性などのホログラム特性に優れたホログラム感光性記録材料及びホログラム記録用媒体を得ることができず、依然としてホログラム記録のための改良された光重合性組成物が求められており、とくにそれを用いる光学素子については当然と言える。そこで、本発明は化学的安定性、例えば耐環境性、特に耐熱性に優れ、しかも乾式処理により、高解像度、高回折効率、高透明性、再生波長再現性に優れたホログラム感光性記録材料及びホログラム感光性記録媒体並びにそれを用いたホログラム製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、請求項1記載の発明は、

(A) 溶媒可溶性、カチオン重合可能であり、かつ常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体含有する熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体と、

(B) 常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を

少なくとも1個以上有し、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)と屈折率の異なる重合性モノマーと、(C)化学作用放射線に露光するとラジカル重合およびカチオン重合を活性化するラジカル種およびプレンスッテド酸またはルイス酸を同時に発生する光開始剤と、(D)光開始剤(C)を増感せしめる増感色素からなることを特徴とするホログラム感光性記録材料である。

【0019】請求項2記載の発明は、請求項1のホログラム感光性記録材料において、光開始剤(C)がジフェニルヨードニウム塩であることを特徴とする。

【0020】請求項3記載の発明は、請求項1のホログラム感光性記録材料において、増感色素(D)がシアニンまたはメロシアン系染料、クマリン系染料、カルコン系染料、ボルフィリン系染料から選ばれた有機染料化合物であることを特徴とする。

【0021】請求項4記載の発明は、請求項1乃至3記載のホログラム感光性記録材料を溶媒に溶解して調製した感光液を基板上に塗布、乾燥してなる感光層と、酸素遮断膜とを設けてなることを特徴とするホログラム感光性記録媒体である。

【0022】請求項5記載の発明は、請求項4記載のホログラム感光性記録媒体の感光層に対して、ホログラフィックな露光を施し潜像を形成した後、唯一の処理工程として60~120℃の範囲で、1~30分間の加熱処理をすることによりホログラムを製造することを特徴とするホログラム製造方法である。

【0023】

【作用】本発明のホログラム感光性記録材料によるホログラム記録では、ラジカル重合可能な重合性モノマー(B)は、溶媒可溶性でカチオン重合可能であり、常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体含有する熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)からなる固相中に均一に分布しており、この記録材料にレーザー干渉光を照射することにより、レーザー照射部位中の光干渉作用の強い部位において、光開始剤(C)が増感剤(D)の作用により、ラジカル重合およびカチオン重合を活性化するようなラジカル種およびプレンスッテド酸またはルイス酸を同時に発生する。ここで発生したラジカル種によって、モノマー(B)が重合しポリマー化するに伴い、その濃度差が生じるため、周囲からモノマー(B)が拡散移動する。すなわちレーザー照射部位中の光干渉作用の強い部位においてはモノマー濃度が高くな*

り、レーザー照射部位中の光干渉作用の弱い部位においては低くなる。また、エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)はレーザー照射部位中の光干渉作用の弱い部位に押し出され、その部分での濃度が高くなると共に、レーザー照射部位中光干渉作用の強い部位での濃度は低下する。これにより、両部位において屈折率差を生じるため、ホログラムの潜像が記録されるものと推定される。さらに、ホログラム露光後の加熱により、残留したモノマーが重合により固定されると共に、ラジカル種と同時に発生した強酸によって重合性モノマー(B)の重合により生じた濃度差から形成される干渉縞の周囲に存在する支持体であるエポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)がカチオン重合により架橋構造となり屈折率が高くなり、屈折率変調が増強される。また、この架橋によって耐候性も向上する。

【0024】また本発明のホログラム感光性記録材料は、屈折率変調が大きく回折効率の高いホログラムとなり、従来のホログラム記録材料よりも、再生光のピーク波長ならびにそのバンド幅の再現性が優れており、さらに耐環境特性も優れていることから、ホログラム光学素子への応用が可能となる。

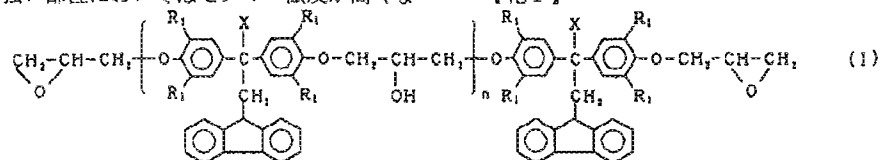
【0025】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。図1は本発明のホログラム感光性記録材料からなるホログラム感光性記録媒体の構成を説明する概略図であり、図2はホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概略説明図である。

【0026】本発明のホログラム感光性記録材料を構成する成分(A)は、溶媒可溶でカチオン重合可能であり、かつ常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体含有する熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体であり、例えば下記一般式(I)、(II)、(III)で示される化合物を挙げることができる。これらはエポキシオリゴマーまたは単量体の一般的な合成法により得ることができる。例えば「高分子合成の実験法」(大津隆行、木下雅悦共著;化学同人)12章に記載される方法により、相当するフェノール化合物とエピクロロヒドリンとから合成することができる。なお、これらに限定されることなく、上記の特性を有するものであれば、用いることができる。

【0027】

【化1】



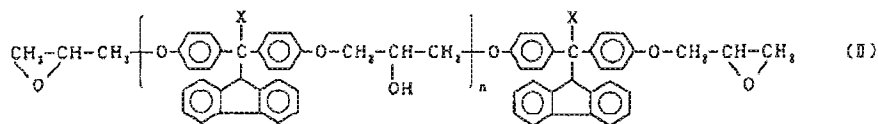
【0028】(式中、nは0以上の整数であり、Xは水素原子、メチル基またはエチル基を示し、R₁は水素原子

※子または臭素原子を示す。)

素原子、メチル基またはエチル基を示し、R₁は水素原子

【0029】

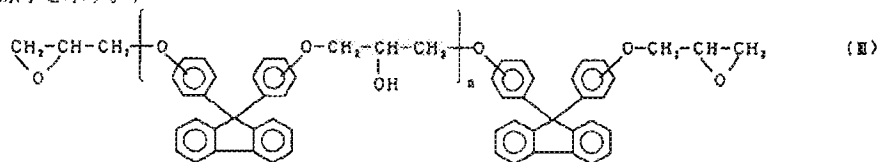
【化2】



【0030】(式中、nは0以上の整数であり、Xは水素原子、メチル基またはエチル基を示し、R₁は水素原子または臭素原子を示す。)

*【0031】

【化3】



(式中、nは0以上の整数である。)

【0032】また、本発明では熱硬化性エポキシオリゴマーまたは単量体を2種類以上混合して用いることもでき、とくに熱硬化性エポキシオリゴマーと熱硬化性エポキシ単量体を混合して用いることもできる。さらにフル

オレン誘導体を含むしないエポキシオリゴマーまたは単量体を適宜添加することも可能である。

【0033】次に成分(B)のラジカル重合可能な重合性モノマーとしては、構造単位中にエチレン性の不飽和結合を少なくとも1個以上含み、かつ熱硬化性エポキシオリゴマーまたは単量体(A)と屈折率が異なるものであり、1官能であるビニルモノマーの他に多官能ビニルモノマーを含むものであり、またこれらの混合物であってもよい。Kogelnikの理論によれば、成分(A)と成分(B)との屈折率差が0.03以上であることが望ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の高沸点ビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリル酸エステル類など、ジメチロールトリシクロデカンモノアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレートなどの脂環式モノマー、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えばヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール、ビスフェノールA等のジ或いはポリ(メタ)アクリル酸エステル、イソシアヌル酸※50

※のエチレンオキシド変性(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0034】本発明の成分(C)化学作用放射線に露光するとラジカル重合とカチオン重合を活性化する光開始剤系としては、ジフェニルヨードニウム塩などが好ましく有機染料化合物で増感することも可能である。本発明で用いられるジフェニルヨードニウム塩のとしては、Macromolecules, 10, 1307 (1977)に記載される化合物、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル(p-アニル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムなどのヨードニウムのクロリド、ブロミド、あるいはハウフ化塩、ヘキサフルオロフォスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等のヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、鉄アレーン錯体、トリアジン化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、以下に述べる有機染料化合物等の増感剤と組み合わせて用いることができる。

【0035】さらに、本発明の増感色素(D)としては、シアニンまたはメロシアニン系染料、クマリン系染料、カルコン系染料、ボルフィリン系染料などの有機染料化合物が使用できる。具体的な例を以下の述べる。

【0036】シアニンまたはメロシアニン系染料の例としては、フルオレセン、ローダミン、2'-7'-ジクロロフルオレセン、3,3'-ジカルボキシエチル-2,2'-チオシアニン、プロミド、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-2,2'-チオシアニン、ベタイン、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2,2'-キノシアニン、プロミド、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシエチル-5,5',9-トリメチル-2,2'-チオアカルボシアニン、ベタイン、3,3'-ジヒドロキシエチル-5,5'-ジメチル-9-エチル

11

ー2, 2'-チアカルボシアニン プロミド、アンヒドロー3, 3'-ジカルボキシメチルー2, 2'-チアカルボシアニン ベタイン、2-[3-エチル-4-オキソ-5-(1-エチル-4-キノリニデン)-エチリデン-2-チアゾリニデン-メチル]-3-エチルゼンゾキサゾリウム プロミド、3-エチル-5-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン]ローダニン、3-エチル-5-[2-(3-メチル-2(3H)-チアゾリニリデン)-エチリデン]-2-チオ-2, 4-オキサザリジオン、3-エチル-5-(3-エチル-ゼンゾチアゾリリデン) ローダニン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3-エチル、ベンゾチアゾリウム ヨージド、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-1-エチル ビリジニウム ヨージド、1, 3'-ジエチル-2, 2'-キノチアシアニン ヨージドなどの使用が好ましいが、これらに限定されるものではない。

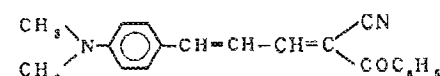
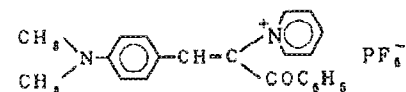
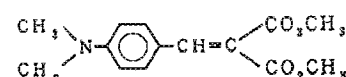
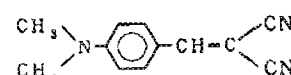
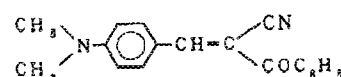
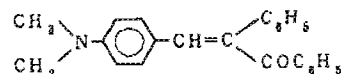
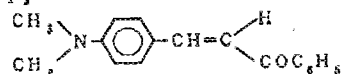
【0037】クマリン系染料の例としては、3-(2'-ベンズイミダゾール)7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(6-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジイソプロポキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジ-n-ブトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-5', 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-エトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-プロモクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ヒドロキシクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-アセチル-7-メトキシクマリン、3-アセチル-5, 7-ジメトキシクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-ヨードベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ヨードベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】カルコン系染料の例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

12

【化4】



【0040】ポルフィリン系染料としては、9, 10-ジヒドロポルフィリン、5, 9, 15, 19-テトラメチルポルフィリン、4, 5, 14, 15-テトラヒドロ-4, 9, 14, 19-テトラメチル-2, 7, 12, 17-テトラザポルフィリン、メソ-テトラフェニルポルフィリン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタメチルポルフィリン、5, 9, ジアセチル-4, 10, 14, 15, 19, 20-ヘキサメチルポルフィリン、5, 9-ジアセチル-14-エチル-4, 10, 15, 19, 20-ペンタメチルポルフィリン、4, 9, 14, 19-テトラメチル-5, 10, 15, 20-テトラプロピルポルフィリン、2-アミノ-4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタエチルポルフィリン、2-ニトロ-4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタエチルポルフィリン、メソ-ジフェニルテトラベンゾポルフィリン、4, 5-ジブromo-9, 10-, 14, 15-, 19, 20-トリベンゾ-2, 7, 12, 17-テトラザポルフィリン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタフェニルポルフィリン、テトラキス(3, 4-ジメトキシフェニル)ポルフィリン、4, 5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタ(p-メトキシフェニル)ポルフィリンやそれらの銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、白金、マグネシウムなどの金属錯体などの使用が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0041】さらに、この他に(チオ)キサンテン系染料、アズレニウム系染料、スクアリウム系染料、(チ

オ)キサントン系染料、テトラピラジノポルフィラジン系染料など光開始剤(D)を増感する増感色素を用いることができる。これらの増感剤は、使用目的に応じて光源となる輻射線の波長に合うように選択することができ、用途によっては2種類以上を組み合わせ使用しても構わない。

【0042】本発明のホログラム感光感熱記録材料は、上記したように(A)溶媒可溶性、カチオン重合可能であり、かつ常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体を含む熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体と、(B)常温、常圧で液体であり且つ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有し、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)と屈折率の異なる重合性モノマーと、(C)化学作用放射線に露光するとラジカル重合およびカチオン重合を活性化するようなラジカル種およびブレンステッド酸またはルイス酸を同時に発生する光開始剤および(D)光開始剤(C)を増感するような増感色素からなり、通常記録材料がエポキシオリゴマー(A)100重量部に対して、重合性モノマー(B)20から100重量部の範囲であることが好ましく、この範囲を逸脱すると明るいホログラムを再現性よく得ることが困難になるまた成分(C)の光開始剤の量は、成分(A)100重量部に対し、0.1から20重量部、好ましくは1から10重量部である。さらに、成分(D)の増感剤は、成分(A)100重量部に対して0.1から10重量部、好ましくは0.5から2までの範囲をとることが可能である。使用量は、形成する感光層膜厚とその膜厚の光学濃度によって制限を受けるため、光学濃度が2を越えない範囲で使用するが好ましい(或いは透過率とする場合は、ホログラム撮影時の照射光の透過率が1%以上となるような範囲とすることが好ましい)。

【0043】さらに本発明のホログラム感光感熱記録材料には、必要に応じて公知の熱重合禁止剤、連鎖移動剤、酸化防止剤などの各種添加剤を加えてもよい。

【0044】このように、これらの各成分を適宜選択し、任意の割合で混合して得た感光液をスピンコーター、ロールコーター、バーコーターなど公知の塗工手段を用いて、ガラス板やポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板、ポリエステルフィルムなどの基板2上に皮膜状に塗布したものが図1に示すホログラムが作製される通常のホログラム撮影用のホログラム感光性記録媒体1である。さらに感光層3上には酸素遮断膜として保護層4を設けてもよい。保護層4には例えばポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック、ガラスなどの光学的に透明なものを貼り合わせ、押出機などによる積層、溶液の塗工などにより形成される。なお、感光液を塗布する際は、必要に応じて適当な溶剤で希釈してもよいが、その場合には基板

上に塗布した後に、乾燥を要する。また、撮影時の照射光の透過率が1%以上となるように、調製することが望ましい。

【0045】図2は反射型ホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概略図であり、レーザーから発振されたレーザー光6は、ミラー7、ビームスプリッター8、スペイシャルフィルター9、レンズ10を介してホログラム感光性記録媒体1に照射される。なお本発明では露光によるホログラム撮影後、定着工程を乾式処理で行なっている。なお、本発明は、詳細な説明及び図示をしないが透過型ホログラムの作製についても同様に可能であり、優れたホログラム特性を有する透過型ホログラムが得られる。

【0046】このホログラム感光性記録媒体1にホログラム画像を記録する場合は、所望の画像に合わせてレーザー照射を加えることにより、レーザー照射部位の光干渉作用の強い部位では、熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)の固相中に均一に分散している、ラジカル重合可能な重合性モノマー(B)が、レーザー(レーザー干渉光)照射により感光させると光重合開始剤的作用によって、重合しポリマー化するため、その周囲のラジカル重合可能な重合性モノマー(B)の移動が生じる。このためレーザー照射部位の光干渉の強い部位では、ラジカル重合可能な重合性モノマー(B)の濃度が高くなり、また光干渉作用の弱い部位では、ラジカル重合可能な重合性モノマー(B)の濃度が低下する。さらに熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)はレーザー照射部位中の光干渉作用の弱い部位に押し出され、その部分での濃度が高くなると共に、レーザー照射部位中光干渉作用の強い部位での濃度は低下する。すなわち両部位において屈折率差を生じ、これによりホログラム感光性記録媒体1の光干渉の強い部位と光干渉作用の弱い部位との密度差から屈折率が異なることによる屈折率変調が生じ、ホログラム画像記録が行われるものである。さらにホログラム露光後の加熱(60~120℃の範囲で、1~30分間の加熱処理)により、残留したモノマーが重合により固定されると共に、ラジカル種と同時に発生した強酸によって重合性モノマー(B)の重合により生じた濃度差から形成される干渉縞の周囲に存在する支持体である熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体(A)がカチオン重合により架橋構造となり屈折率が高くなり、屈折率変調が増強される。また、この架橋によってホログラム感光性記録媒体1の強度など耐候性、化学的安定性が向上する。

【0047】干渉パターン露光工程における、本発明のホログラム感光性記録材料に適した光源としては、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウムネオンレーザー等が利用できるが、これに限定されるものではない。

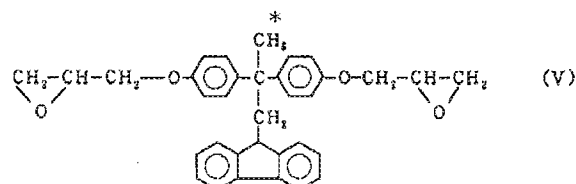
【0048】以下、具体的な実施例により本発明をさら

に詳細に説明する。

<実施例1>次式(V)で示される熱硬化性エポキシ単量体100重量部、

*【0049】

【化5】



【0050】トリエチレングリコールジアクリレート50重量部およびジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート5重量部、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン1重量部を1,4-ジオキサン200重量部に混合溶解したものを感光液とした。この感光液をガラス板に、膜厚が約15ミクロンになるように塗布し感光層を形成した後、感光層上をポリビニルアルコール(PVA)膜で覆い、ホログラム感光性記録媒体を作製した。

【0051】ホログラム感光性記録媒体を、図2に示すホログラム撮影用の二光束光学系により光源としてアルゴンレーザ(514.5nm)を用いて露光後、100℃で30分加熱処理を行い、ホログラムを作製した。

【0052】得られたホログラムの回折効率、日本分光工業社製の分光光度計により測定した。この分光光度計は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメーターを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できるものである。測定条件は幅0.3mmの単色光を試※

10※料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かずに直接入射光を受光したときとの比を回折効率とした。また加熱前における回折効率についても同様に測定を行なった。その評価結果を表1に示す。但し、表中のD、E、およびR、I、Cはそれぞれ回折効率および屈折率変動を示す。

【0053】<実施例2-5>トリエチレングリコールジアクリレート(TEGDA)の代わりにジエチレングリコールジアクリレート(DEGDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(NPGDA)エチルカルビトールアクリレート(EKA)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)を用いる以外は、実施例1と同様にホログラムを作製ホログラムし、回折効率を測定した。また加熱前における回折効率についても同様に測定を行なった。その評価結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	脂肪族モノマー(B)	露光量(mJ/cm ²)	膜厚(μm)	加熱前		加熱後	
				D, E (%)	R, I, C (×100)	D, E (%)	R, I, C (×100)
実施例1	TEGDA	20	17.1	20	0.46	89	1.68
実施例2	DEGDA	20	15.3	19	0.50	92	2.07
実施例3	NPGDA	20	14.8	18	0.50	90	2.01
実施例4	EKA	20	16.2	21	0.50	94	2.11
実施例5	HDDA	20	17.2	21	0.47	88	1.65

それぞれ、D、Eは回折効率を示し、R、I、Cは屈折率変動を示す。

【0055】TEGDA ; トリエチレングリコールジアクリレート

DEGDA ; ジエチレングリコールジアクリレート

NPGDA ; ネオペンチルグリコールジアクリレート

EKA ; エチルカルビトールアクリレート

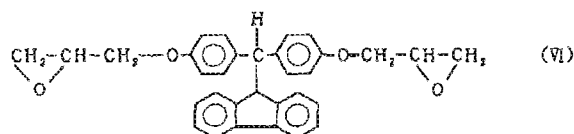
HDDA ; 1,6-ヘキサジオールジアクリレート

【0056】<実施例6、7>実施例1の熱硬化性エポ★

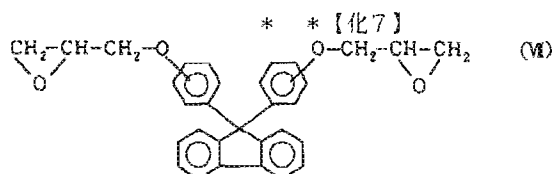
★キシ単量体(V)の代わりに次式(VI)および(VII)で示される熱硬化性エポキシ単量体をそれぞれ用いる以外は、実施例1と同様にホログラムを作製ホログラムを作製し回折効率を測定した。また加熱前における回折効率についても同様に測定を行なった。その評価結果を表2に示す。

【0057】

【化6】



【0058】



【0059】

※ ※【表2】

	エポキシ 単量体 (A)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例6	(V)	20	16.5	25	0.55	94	2.07
実施例7	(IV)	20	14.7	21	0.55	92	2.16

それぞれ、D.E.は回折効率を示し、R.I.C.は屈折率変動を示す。

【0060】＜実施例8-10＞実施例1の熱硬化性エポキシ単量体(V)の代わりに次式(VIII)で示され、
nの理論値が1、3および5である各熱硬化性エポキシ

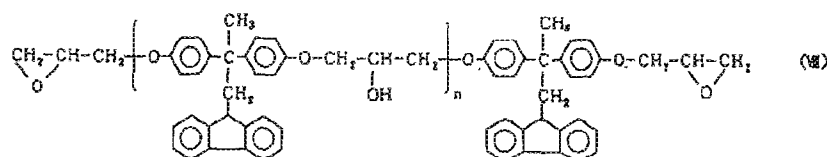
オリゴマーをそれぞれ用いる以外は、実施例1と同様に

ホログラムを作製し回折効率を測定し★

20★た。また加熱前における回折効率についても同様に測定を行なった。その評価結果を表3に示す。

【0061】

【化8】



【0062】

☆☆【表3】

	エポキシオリ ゴマー (A) のnの理論値	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例8	1	20	15.7	19	0.49	90	1.90
実施例9	3	20	16.3	20	0.48	90	1.83
実施例10	5	20	15.4	18	0.48	87	1.79

それぞれ、D.E.は回折効率を示し、R.I.C.は屈折率変動を示す。

【0063】＜実施例11-14＞実施例1の増感剤である3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリンの代わりに、3-エチル-5-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)-エチリデン]ローダニン(Dye-1)、メソ-ジフェニルテトラベンゾポルフィリン(Dye-2)、3-(2'-ベンズイミダゾール)7-N,N-ジエチルアミノクマリン(Dye-3)、2-ベンズイル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-プロパネニトリル(Dye-4)をそれ◆

40◆それ用いる以外は、実施例1と同様にホログラムを作製し、回折効率を測定した。また加熱前における回折効率についても同様に測定を行なった。その評価結果を表4に示す。但し、露光に際して、Dye-1、Dye-3及びDye-4には、アルゴンレーザの514.5nmの代わりに488nmの光を使用し、Dye-2には、クリプトンレーザの647nmの光を使用した。

【0064】

【表4】

19

20

	増感剤 (μm)	露光量 (mJ/cm^2)	感度 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. ($\times 100$)	D.E. (%)	R.I.C. ($\times 100$)
実施例11	Dye-1	30	13.3	13	0.46	85	1.97
実施例12	Dye-2	30	16.8	23	0.51	92	1.89
実施例13	Dye-3	30	15.6	24	0.56	90	1.91
実施例14	Dye-4	30	14.5	17	0.50	88	1.94

それぞれ、D.E.は露光効率を示し、R.I.C.は屈折率変化を示す。

【0065】Dye-1； 3-エチル-5-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン]ローダニン

Dye-2； メソージフェニルテトラベンゾボルフィリン

Dye-3； 3-(2'-ベンズイミダゾール)7-N, N-ジエチルアミノクマリン

Dye-4； 2-ベンゾイル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペネニトリル

【0066】実施例1-14のホログラムは25℃、60%RHで180日間及び150℃で10時間の環境下に放置しても回折効率の低下は認められなかった。

【0067】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、上記したように溶媒可溶性でカチオン重合可能であり、かつ常温、常圧で固体であるフルオレン誘導体を含む熱硬化性エポキシオリゴマーおよび/または単量体と、(B)常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有し、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)と屈折率の異なる重合性モノマーと、(C)化学作用放射線に露光するとラジカル重合およびカチオン重合を活性化するようなラジカル種およびブレンスッテド酸またはルイス酸を同時に発生する光開始剤および(D)光開始剤(E)を増感するような増感色素から構成することに*

10*より、とくに乾式処理において可視光域に優れた感度、解像度、回折効率、透明性を有するとともに、耐熱性など耐候性に優れ、かつ化学的に安定したホログラム感光性記録材料及びホログラム用感光性記録媒体を提供できる。また極めて要求性能の高いHOE用のホログラム用感光性記録材料に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

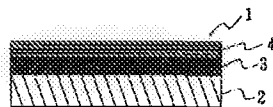
【図1】本発明のホログラム感光性記録材料からなるホログラム感光性記録媒体の構成を説明する概略図である。

【図2】ホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概略図である。

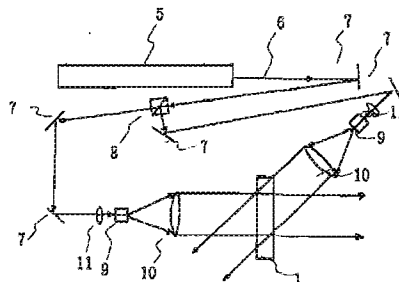
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | ホログラム感光性記録媒体 |
| 2 | 基板 |
| 3 | 感光層 |
| 4 | 保護層 |
| 5 | レーザ |
| 6 | レーザ光 |
| 7 | ミラー |
| 8 | ビームスプリッター |
| 9 | スペイシャルフィルター |
| 10 | レンズ |
| 11 | レンズ |

【図1】



【図2】



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention starts the hologram photosensitive recording material used for volume phase type hologram formation, a hologram photosensitive recording medium, and the hologram manufacturing method using it, To visible light especially argon laser radiation, or an electron beam, by high sensitivity. Furthermore, it excels in weatherability and preservation stability, and hologram weighted solidity, such as resolution, diffraction efficiency, and transparency, is related with a good hologram photosensitive recording material, a hologram photosensitive recording medium, and the hologram manufacturing method using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, since reproduction of a three-dimensional stereoscopic model is possible for a hologram, it is used for the display of covers, such as books and a magazine, POP, etc., the gift, etc. from the outstanding design nature and the ornament effect. Since it can say that a hologram is equivalent to record of the information on a submicron unit, it is used for the mark for forgery prevention, such as negotiable securities and a credit card, etc.

[0003]Since especially the volume phase type hologram can modulate a phase, without absorbing the optical beam which passes an image by forming the spatial interference fringe from which the refractive index instead of optical absorbance differs into a hologram recording medium, In recent years, the application to the hologram optical element (HOE) represented by the HUD (HUD) for automobile loading other than a display use is expected.

[0004]By the way, a volume phase type hologram recording material is exposed by high sensitivity to a laser beam with a visible oscillation wavelength, and it is required that high definition should moreover be shown. In actually using it for formation of a hologram, it is required that the characteristics, such as diffraction efficiency of a hologram, the wavelength

reproducibility of regenerated light, and a bandwidth (regenerated light full width at half maximum), should suit the purpose. In the hologram recording material for HOE, diffraction efficiency with 5000-6000 spatial frequency/mm especially Not less than 90%, As for the peak wavelength of 20-30 nm and a reproducing wave length, it is desirable for the full width at half maximum (bandwidth) of regenerated light to be less than 5 nm from photography wavelength, and to excel in preservation stability over a long period of time is also needed further.

[0005]The general principle about hologram production is written in some the literature and the technical books of Chapter 2, for example, a "holographic display" (the volume for Junpei Tsujiuchi; Sangyo Tosho Publishing). According to these, it is placed by the coherent position of 2 light flux which irradiates a recording object thing with one side of a laser beam, and can generally receive the total-internal-reflection light from it, photosensitive recording medium, for example, film plate for photographs. Another coherent light other than the catoptric light from a subject is directly irradiated by the recording medium, without hitting a subject. Object light and the light directly irradiated with the catoptric light from a subject by the medium are called reference beam, and the interference fringe of a reference beam and object light is recorded as picture information. Next, if the processed recording medium is put to light and observed in the position of a suitable eye, the object image which the light from an illumination light source was diffracted by the hologram so that the wave front of the catoptric light which reached the recording medium first from the subject on the occasion of record might be reproduced, and resembled the real image of the subject as a result will be observed in three dimensions. The hologram which enters a reference beam and object light in a recording medium from the same direction, and is formed is known as a transmission type hologram. Generally the hologram which was entered and was mutually formed from the opposite hand of a recording medium on the other hand is known as a reflection type hologram. A transmission type hologram can be obtained by a publicly known method which is indicated, for example in a U.S. Pat. No. 3506327 gazette, a U.S. Pat. No. 3894787 gazette, etc. A reflection type hologram is producible by the publicly known method indicated by the U.S. Pat. No. 3532406 gazette, for example.

[0006]Refractive index modulation occurs as a value which compares the hologram formed as an image. This is a value of the incident light diffracted by the diffraction grating specified from diffraction efficiency and the thickness of a recording medium namely [comparatively], when the angle which 2 light flux makes with a medium directly similarly makes to a recording medium, and irradiates it and a diffraction grating is produced. Refractive index modulation is a quantitative measure of change of the refractive index produced in the exposure part of a volume type hologram and an unexposed part, i.e., the portion which light interferes and suits in slight strength, and the portion weakened mutually, and is a theoretical formula of a KOGERU nick (H. Kogelnik). It can ask by [Bell.Syst.Tech.J., 48 and 2909, . (1969)]. Compared with a

transmission type hologram, it is high-resolution, namely, generally, since a reflective phase type hologram has many interference fringes formed in per mm, it is difficult to record, and it is difficult to obtain high refractive index modulation.

[0007] Generally as a recording material of such a volume phase type hologram, the photosensitive materials of a bleaching processing silver salt and a dichromated gelatin system have been used conventionally. The photosensitive materials of this dichromated gelatin system are a material most widely used for recording a volume phase type hologram with that high diffraction efficiency and low noise characteristic. However, these photosensitive materials have short storage life, and must be prepared to the degree which is production. In order to perform wet developing, modification of a hologram is produced in swelling and the contraction process of gelatin which it is needed in the case of hologram production. For this reason, it also has the problem that the reproducibility of a hologram is bad. Silver salt sensitized materials are not photosensitive materials which need complicated processing and can be satisfied from a viewpoint of stability and workability after record. Each of these above-mentioned photosensitive materials had the problem of being inferior to an environmental capability-proof, for example, moisture resistance, and weatherability.

[0008] On the other hand, the hologram recording material using poly-N-vinylcarbazole as a material provided with the characteristic that it should excel in an environmental capability-proof, and should have hologram recording materials, such as high resolution and high diffraction efficiency, is raised. For example, the hologram recording material which consists of an annular ****- alpha-dicarbonyl compound and a sensitizer as a cross linking agent (JP,60-45283,A), The hologram recording material which consists of 1,4,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene anhydrous-2,3-dicarboxylic acid and coloring matter (JP,60-227280,A), The hologram recording material (JP,60-260080,A) which consists of 2,3-bornane dione and thioflavine, the hologram (JP,62-123489,A) which consists of thioflavin T and iodoform, etc. are proposed. However, since these hologram recording materials need wet developing too, Since it is the photosensitive materials which need complicated down stream processing, and have the problem of being inferior to reproducibility, and used poly-N-vinylcarbazole as base resin, It is chemical stability, and although excelled in high resolution and an environmental capability-proof, it crystallizes, and is very easy to milk poly-N-vinylcarbazole, and the reproducibility of transparency has the problem that it will be bad and a solvent will also be restricted. In addition, still much more improvement is desired in the sensitivity characteristic.

[0009]. As a material which can carry out photo-curing in high sensitivity, it is a constituent of a photopolymerization initiator. The photo-curing resin composition used in combination with 3-keto coumarins and diaryliodonium salt (JP,60-88005,A), The hologram recording material (JP,4-31590,A) which combined polymethylmethacrylate as this photopolymerization initiator and a support polymer is proposed, Although it is chemically stable and has high resolution

and high sensitivity, in order to make an opening form by a wet process, Since **** polymer dissolves in a swelling solvent a little in expansion of dispersion in the peak wavelength of a reproducing wave length, or the half breadth of peak wavelength, and the case of development, Since it has the problem that development unevenness occurs easily and many openings exist in a hologram further, it has the problem of being inferior to heat resistance and heat-resistant pressure nature.

[0010]The photopolymerization type photosensitive materials which can produce a hologram are indicated by the U.S. Pat. No. 3993485 gazette and the U.S. Pat. No. 3658526 gazette by 1 time of down stream processing without a wet process to this problem. The former has photosensitive materials of two types and as the 1st example, reactivity and a refractive index - things -- the combination of the unsaturation ethylene nature monomer and photopolymerization initiator in which two polymerizations are possible. For example, it is a photosensitive resin composition which can carry out hologram recording by consisting of cyclohexyl methacrylate, N-vinylcarbazole, and benzoin methyl ether, ****(ing) this to the glass plate of two sheets, and exposing by a 2 light-flux optical system. The unsaturation ethylene nature monomer which has a comparable refractive index as the 2nd example and which can be polymerized and the unsaturation ethylene nature monomer which works as a cross linking agent when it polymerizes, And four ingredients of two monomers, the nonresponsive compound which differs in a refractive index, and a polymerization initiator, For example, it is a photosensitive resin composition which consists of butyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, 1-phenylnaphthalene, and benzoin methyl ether, and can produce a hologram like the 1st example. Even if it uses which photosensitive resin composition, the polymerization of a reactant high monomer progresses more in the portion to which the light intensity of the interference fringe made according to 2 light flux becomes strong, and. The concentration gradient of a monomer arises and a reactant high monomer diffuses a reactant low monomer or nonresponsive compound into a portion with strong light intensity again at a portion with weak light intensity. Thus, an interference fringe is recorded with the difference of a refractive index, and a volume phase type hologram is formed.

[0011]However, if it is in such a conventional photosensitive resin composition for hologram recording, there are the following problems. Namely, a certain amount of [a reactant low monomer] polymerization takes place, and, as for what was shown in the 1st example, high refractive index modulation is not obtained. Since 1-phenylnaphthalene which is a nonresponsive compound exists in a system as a compound of low molecular weight even after hologram completion in the 2nd example, there is no preservation stability. It has many problems in workability and reproducibility that it is hard to form that it is hard to pinch to a substrate with the mixture of low molecular weight also in which example since viscosity is low, and a thick film etc.

[0012]In the latter U.S. Pat. No. 3658526 gazette. The manufacturing method of the stable hologram which consists of a hologram recording material which blended the fluid monomer, the ethylene nature monomer in which photopolymerization is possible, and the photopolymerization initiator into the polymer matrix is indicated, and an eternal volume phase type hologram is obtained by 1-time exposure of chemical action radiation. The complete exposure of the continuing chemical action radiation is fixed to the hologram formed. Although the hologram recording material indicated here tends to give many advantages in respect of workability, reproducibility, etc., the diffraction efficiency is low. In this hologram recording material, the range of the refractive index modulation of the completed hologram is 0.001 to 0.003. As a result, the reconstruction image of the formed hologram has only the limited luminosity. Although it is also possible to give a certain amount of luminosity by thickening a hologram recording layer, This solution brings a result for which a manufacturer is made to use a lot of hologram recording materials, and when making it fix in glass laminates, such as a certain medium, for example, the HUD for mount, etc., and using, it causes trouble. The hologram formed of this should be taken notice of that decline in diffraction efficiency generally takes place by prolonged preservation.

[0013]It is indicated by a U.S. Pat. No. 4942112 gazette, United States patent 5098803rd, JP,2-3081,A, and JP,2-3082,A as improvement art also including the manufacturing method of the hologram recording material indicated by this U.S. Pat. No. 3658526 gazette.

Thermoplastics, the unsaturation ethylene nature monomer which can be polymerized, and a photopolymerization initiator are made into basic composition at these, In order to raise refractive index modulation, the work which gives refractive index difference to either thermoplastics or the unsaturation ethylene nature monomer which can be polymerized using the compound which has an aromatic ring is carried out. However, like that by which the U.S. Pat. No. 3658526 gazette indication is carried out, since resin of the amount of polymers is used as binder MATORIKUSSU, the diffusibility of the monomer at the time of exposure is restricted, many light exposures are needed and high diffraction efficiency cannot be acquired. In order to improve this point, the nonresponsive plasticizer is added, but it has a problem about the tunic intensity of the formed hologram by this use, and the plasticizer which is nonresponsiveness exists in a system as a compound of low molecular weight, and after hologram completion does not have preservation stability. In addition, since the carrier holding this is thermoplastics, it has a fault inferior to heat resistance.

[0014]on the other hand, according to JP,5-107999,A which is the improvement art of the above-mentioned fault, a cationic polymerization nature monomer and a cationic initiator are blended instead of the plasticizer in the above-mentioned patent, and the problem by remains of a nonresponsive plasticizer is solved after hologram formation.

[0015]However, since an optical exposure remarkable for fixing after hologram formation is

needed and the cationic polymerization nature monomer of low molecular weight is spread in the case of fixing, distortion arises in the formed hologram and high diffraction efficiency cannot be acquired. As well as conventional technology since the carrier holding this is thermoplastics, it has a fault inferior to heat resistance. By the system which does not use thermoplastics, it has many problems as a carrier for holding that it is hard to form that it is hard to pinch to a substrate and a thick film since viscosity is low etc. in workability and reproducibility.

[0016]The photosensitive resin composition for hologram recording which consists of an epoxy resin, a radical polymerization nature unsaturation ethylene nature monomer, and an optical radical polymerization agent is indicated by JP,5-94014,A. As long as an example is seen, two kinds of epoxy resins are used, but. In order to require the complicated work of performing a radical polymerization and cationic polymerization with the light of a separate wavelength band when an ultraviolet curing nature epoxy resin is used, and to prepare the diffusibility of a monomer, fine adjustment of raising viscosity according to a pre-exposure is needed, and workability and reproducibility are difficult. Workability is dramatically bad in order for hardening of the epoxy resin for fixing to take remarkable ultraviolet curing and cooking time, when thermoset epoxy resin and a hardening agent are used. In addition, high diffraction efficiency cannot be acquired in the improvement art indicated here.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the photopolymerization type photosensitive materials which can produce a hologram as described above, by 1 time of down stream processing without a wet process, It has a problem etc. of the preservation stability by addition of the problem of the polymerization nature of the monomer for obtaining refractive index modulation, or dispersibility, the carrier which supports a monomer, and a nonresponsive additive agent, Furthermore, the workability of hologram production, the diffraction efficiency of the hologram obtained, A hologram photosensitive recording material and the medium for hologram recording excellent in the hologram characteristics, such as transparency and reproducibility, cannot be obtained, but the photopolymerization nature constituent in which it was still improved for hologram recording is called for, and it can be said about the optical element especially using it that it is natural. Then, this invention is excellent in chemical stability, for example, a resistance to environment, especially heat resistance, and, moreover, by dry processing. It aims at providing the hologram photosensitive recording material excellent in high resolution, high diffraction efficiency, high transparency, and reproducing wave length reproducibility, a hologram photosensitive recording medium, and the hologram manufacturing method using it.

[0018]

[Means for Solving the Problem]A hologram photosensitive recording material this invention is

characterized by that comprises the following.

Thermosetting epoxy oligomer and/or a monomer containing a fluorene derivative which it is made that an aforementioned problem should be solved, and (A) solvent fusibility and cationic polymerization are possible for the invention according to claim 1, and is a solid in ordinary temperature and ordinary pressure.

(B) A polymerization nature monomer which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds whose boiling points it is a fluid in ordinary temperature and ordinary pressure, and are not less than 100 °C in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible and from which thermosetting epoxy oligomer (A) and a refractive index differ.

(C) A photoinitiator which generates simultaneously radical species and BURENSUTTEDO acid, or Lewis acid which will activate a radical polymerization and cationic polymerization if it exposes in chemical action radiation.

(D) Sensitizing dye to which sensitization of the photoinitiator (C) is carried out.

[0019]The invention according to claim 2 is characterized by a photoinitiator (C) being a diphenyliodonium salt in a hologram photosensitive recording material of claim 1.

[0020]The invention according to claim 3 is characterized by sensitizing dye (D) being the organic dye compound chosen from cyanine or a merocyanine system color, a coumarin series color, the CULCON system color, and a porphyrin system color in a hologram photosensitive recording material of claim 1.

[0021]It is a hologram photosensitive recording medium which the invention according to claim 4 provides a photosensitive layer which applies on a substrate and dries a sensitizing solution which dissolved in a solvent and prepared the hologram photosensitive recording material according to claim 1 to 3, and an oxygen interception film, and is characterized by things.

[0022]After the invention according to claim 5 gives holographic exposure and forms a latent image to a photosensitive layer of the hologram photosensitive recording medium according to claim 4, a range of it is 60-120 °C as only down stream processing, It is a hologram manufacturing method manufacturing a hologram by carrying out heat-treatment for 1 to 30 minutes.

[0023]

[Function]In the hologram recording by the hologram photosensitive recording material of this invention. The polymerization nature monomer (B) in which a radical polymerization is possible, Cationic polymerization is possible at solvent fusibility, and it is uniformly distributed in the solid phase which consists of thermosetting epoxy oligomer and/or the monomer (A) containing the fluorene derivative which is a solid in ordinary temperature and ordinary pressure, In the strong part of the light interference operation in a laser radiation part by

irradiating this recording material with laser interference light, By operation of a sensitizer (D), a photoinitiator (C) generates simultaneously radical species and BURENSUTTEDO acid, or Lewis acid which activates a radical polymerization and cationic polymerization. Since a monomer (B) polymerizes, it follows on polymer-izing and the density difference arises with the radical species by which it was generated here, a monomer (B) carries out spreading diffusion from the circumference. That is, in the strong part of the light interference operation in a laser radiation part, monomer concentration becomes high, and it becomes low in the weak part of the light interference operation in a laser radiation part. Epoxy oligomer and/or a monomer (A) are extruded by the weak part of the light interference operation in a laser radiation part, the concentration in the portion becomes high, and the concentration in the strong part of the light interference operation in a laser radiation part falls. Thereby, since refractive index difference is produced in both parts, what the latent image of a hologram is recorded on is presumed. The monomer which remained with heating after hologram exposure is fixed by polymerization, and. Epoxy oligomer and/or the monomer (A) which are base materials which exist in the circumference of the interference fringe formed from the density difference produced by the polymerization of the polymerization nature monomer (B) with the strong acid by which it was generated simultaneously with radical species serve as the structure of cross linkage by cationic polymerization, and a refractive index becomes high, Refractive index modulation is reinforced. Weatherability also improves according to this bridge construction.

[0024]Refractive index modulation serves as a large hologram with high diffraction efficiency, and the hologram photosensitive recording material of this invention excels the conventional hologram recording material in the peak wavelength of regenerated light, and the reproducibility of the bandwidth.

Since the environmental capability-proof is furthermore also excellent, it becomes applicable to a hologram optical element.

[0025]

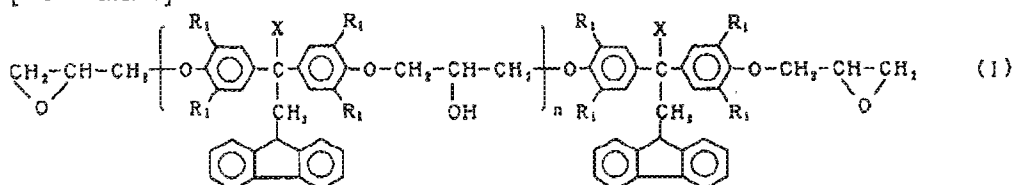
[Example]Hereafter, this invention is explained in detail. Drawing 1 is a schematic diagram explaining the composition of the hologram photosensitive recording medium which consists of a hologram photosensitive recording material of this invention, and drawing 2 is an approximate account figure explaining the 2 light-flux optical system for hologram photography.

[0026]The ingredient (A) which constitutes the hologram photosensitive recording material of this invention, Cationic polymerization is possible solvent soluble, it is thermosetting epoxy oligomer and/or the monomer containing the fluorene derivative which is a solid in ordinary temperature and ordinary pressure, for example, the compound shown by following general formula (I), (II), and (III) can be mentioned. These can be obtained with the general synthetic

method of epoxy oligomer or a monomer. For example, by the method indicated to "the laboratory procedure of polymers composition" (Takayuki Otsu, Masayoshi Kinoshita collaboration; Kagaku-Dojin) of Chapter 12, it is compoundable from a corresponding phenolic compound and epichlorohydrin. Without being limited to these, if it has the above-mentioned characteristic, it can use.

[0027]

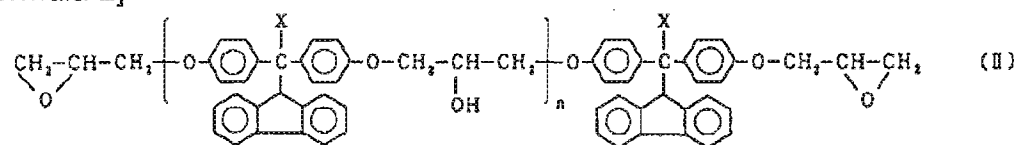
[Formula 1]



[0028](n is zero or more integers among a formula, X shows a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group, and R₁ shows a hydrogen atom or a bromine atom.)

[0029]

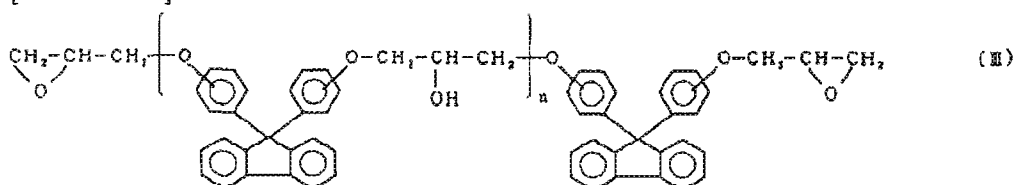
[Formula 2]



[0030](n is zero or more integers among a formula, X shows a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group, and R₁ shows a hydrogen atom or a bromine atom.)

[0031]

[Formula 3]



(n is zero or more integers among a formula.)

[0032]In this invention, two or more kinds can be mixed, thermosetting epoxy oligomer or a monomer can also be used, and thermosetting epoxy oligomer and a thermosetting epoxy monomer can also be mixed and used especially. It is also possible to add suitably epoxy oligomer or the monomer which furthermore does not contain a fluorene derivative.

[0033]Next, as a polymerization nature monomer in which the radical polymerization of an ingredient (B) is possible, Thermosetting epoxy oligomer or a monomer (A) may differ from a refractive index in a structural unit, including at least one or more unsaturated bonds of

ethylene nature, a polyfunctional vinyl monomer other than the vinyl monomer which is one organic functions may be included, and they may be these mixtures. According to the theory of Kogelnik, it is desirable for the refractive index difference of an ingredient (A) and an ingredient (B) to be 0.03 or more. Specifically Acrylic acid (meta), itaconic acid, maleic acid, acrylamide (meta), To high boiling point vinyl monomers, such as diacetone acrylamide and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and a pan. An aliphatic series polyhydroxy compound, for example, ethylene glucol, diethylene glucol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, Neopentyl glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-Decan diol, Trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, JI or poly(meta) acrylic ester, such as sorbitol and mannitol etc., Alicyclic monomers, such as dimethylol tricyclodecane monoacrylate and dimethylol tricyclodecane diacrylate, JI or poly(meta) acrylic ester, such as an aromatic polyhydroxy compound, for example, hydroquinone, resorcinol, catechol, pyrogallol, and bisphenol A, The ethylene oxide denaturation (meta) acrylic ester of isocyanuric acid, etc. are mentioned.

[0034]A diphenyliodonium salt etc. are able to carry out sensitization with an organic dye compound preferably as a photoinitiator system which will activate a radical polymerization and cationic polymerization if it exposes in the ingredient (C) chemical action radiation of this invention. As that of a diphenyliodonium salt which is used by this invention, Macromolecules, 10, the compound indicated to 1307(1977)., For example, diphenyliodonium, JITORIRU iodonium, phenyl (p-anisyl) iodonium, Bis(m-nitrophenyl)iodonium, bis(p-tert-buthylphenyl) iodonium, Chloride of iodonium, such as bis(p-chlorophenyl)iodonium, iodonium salt, such as bromide or Howe fluoride salt, a hexafluorophosphate salt, and a hexafluoroarsenate salt, and doria -- a reel SURUHONIMU salt and doria, although reel phosphonium salt, an iron arene complex, a triazine compound, etc. can be mentioned, It is not limited to these. It can use combining sensitizers, such as an organic dye compound described below.

[0035]As sensitizing dye (D) of this invention, organic dye compounds, such as cyanine or a merocyanine system color, a coumarin series color, the CULCON system color, and a porphyrin system color, can be used. a concrete example -- the following -- stating .

[0036]As an example of cyanine or a merocyanine system color, Full ORESEN, a rhodamine, 2' 7'-dichloro full ORESEN, 3,3'-dicarboxyethyl-2,2'-thiocyanine Bromide, An anhydro 3,3'-dicarboxymethyl-2,2'-thiocyanine betaine, The 1-carboxymethyl 1'-carboxyethyl 2, 2' kino cyaninebromide, Anhydro 3,3'-dicarboxyethyl-5,5',9-trimethyl 2,2'-thia carbocyanine Betaine, 3,3'-dihydroxyethyl 5,5' dimethyl- 9-ethyl-2,2'-thia carbocyanine Bromide, Anhydro 3,3'-dicarboxymethyl-2,2'-thia carbocyanine Betaine, 2-[ethylidene-2-thia *****- methyl [The 3-ethyl-4-oxo 5 -(1-ethyl-4-kino RINIDEN)-]]-3-ethyl ZENZOKISAZORIUMU Bromide, 3-ethyl-5-[ethylidene [2 -(3-ethyl-2-benzothia ZORIRIDEN)-]] rhodanine, 3-ethyl-5-[ethylidene [2 -(3-

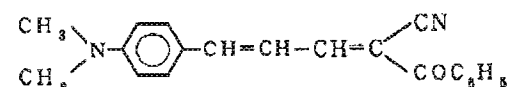
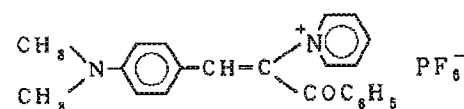
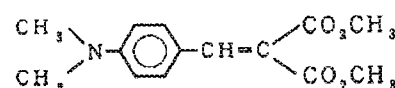
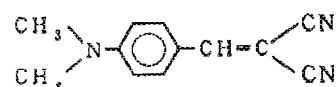
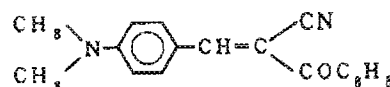
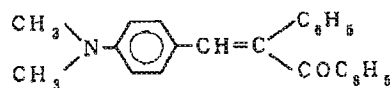
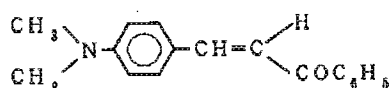
methyl-2(3H)-thia ZORINIRIDEN)-]]-2-thio- 2,4-OKISAZARI dione, 3-ethyl-5- (3-ethyl-ZENZOCHIAZORIRIDEN) Rhodanine, 2-(p-dimethylaminostyryl)-3-ethyl and benzo thiazolium Iodide, 2-(p-diethylaminostyryl)-1-ethyl Pyridinium Iodide, 1,3'-diethyl- 2,2'-kino thia cyanine Although use of iodide etc. is preferred, it is not limited to these.

[0037]As an example of a coumarin series color, 3-(2'-benzimidazole)7-N and N-diethylamino coumarin, 3,3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin) and 3,3'-carbonyl bisque marine **. A 3,3'-carbonyl screw (7-methoxy coumarin), a 3,3'-carbonyl screw (5,7-dimethoxycoumarin), A 3,3'-carbonyl screw (6-methoxy coumarin), a 3,3'-carbonyl screw (7-acetoxycoumarin), A 3,3'-carbonyl screw (5, 7-diisopropoxy coumarin), A 3,3'-carbonyl screw (5, 7-di-n-propoxycoumarin), 3, 3'-carbonyl screw (5,7-di-n-butoxycoumarin), 3,3'-carbonyl screw (7-dimethylamino coumarin) and 7-diethylamino 5',7' dimethoxy- 3,3'-carbonyl bisque marine **. 3-benzoylcoumarin, a 3-benzoyl-5,7-dimethoxycoumarin, A 3-benzoyl-6-methoxy coumarin, a 3-benzoyl-7-methoxy coumarin, a 3-benzoyl-8-methoxy coumarin, a 3-benzoyl-8-ethoxycoumarin, a 3-benzoyl-6-bromocoumarin, A 3-benzoyl-7-dimethylamino coumarin, a 3-benzoyl-7-diethylamino coumarin, 3-benzoyl-7-hydroxycoumarin, a 3-acetyl-7-diethylamino coumarin, A 3-acetyl-7-methoxy coumarin, a 3-acetyl-5,7-dimethoxycoumarin, Although a 7-dimethylamino 3-(4-iodobenzoyl) coumarin, a 7-diethylamino 3-(4-iodobenzoyl) coumarin, a 7-diethylamino 3-(4-diethylamino benzoyl) coumarin, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0038]As an example of the CULCON system color, although the following compounds are mentioned, it is not limited to these.

[0039]

[Formula 4]



[0040]As a porphyrin system color, 9,10-dihydroporphyrin, 5,9,15,19-tetramethyl porphyrin, 4,5,14,15-tetrahydro 4,9,14,19-tetramethyl 2,7,12,17-TETORAZA porphyrin, ****-tetraphenylporphyrin, 4,5,9,10,14,15,19, 20-octamethylporphyrin, 5,9, diacetyl-4,10,14,15,19,20-hexamethyl porphyrin, 5,9-diacetyl- 14-ethyl-4,10,15,19,20-pentamethylporphyrin, 4,9,14,19-tetramethyl 5,10,15,20-tetrapropylporphyrin, The 2-amino-4,5,9,10,14,15,19, 20-octaethylporphyrin, The 2-nitro 4,5,9,10,14,15,19, 20-octaethylporphyrin, ****-***** tetrabenzoporphyrin and 4,5-dibromo-9,10-, 14,15-, and 19,20-Tori benzo-2,7,12,17-TERORAZA porphyrin, 4,5,9,10,14,15,19, 20-octaphenylporphyrin, Tetrakis (3,4-dimethoxyphenyl) porphyrin, 4,5,9,10,14,15,19, 20-octa(p-methoxyphenyl) porphyrins and those copper, Although use of metal complexes, such as cobalt, nickel, zinc, platinum, and magnesium, etc. is preferred, it is not limited to these.

[0041]In addition (thio) the sensitizing dye which carries out sensitization of the photoinitiators (D), such as xanthene dye, an AZURENIUMU system color, a squarylium system color, a xanthone series (thio) color, and a tetrapyrazino porphyrazine system color, can be used. These sensitizers can be chosen so that the wavelength of the radiant ray which serves as a light source according to the purpose of use may be suited, and they may be used combining two or more kinds depending on a use.

[0042]Thermosetting epoxy oligomer and/or the monomer containing the fluorene derivative which (A) solvent fusibility and cationic polymerization are possible for the hologram

sensitization thermal recording material of this invention as described above, and is a solid in ordinary temperature and ordinary pressure, (B) The polymerization nature monomer which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds whose boiling points it is a fluid in ordinary temperature and ordinary pressure, and are not less than 100 °C in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible, and differs in thermosetting epoxy oligomer (A) and a refractive index, (C) It consists of sensitizing dye which carries out sensitization of the photoinitiator which generates simultaneously radical species and BURENSUTTEDO acid, or Lewis acid which will activate a radical polymerization and cationic polymerization if it exposes in chemical action radiation, and the (D) photoinitiator (C), Usually, it is preferred that a recording material is the range of 100 weight sections from the polymerization nature monomer (B) 20 to epoxy oligomer (A) 100 weight section, If it deviates from this range, moreover it will become difficult to obtain a bright hologram with sufficient reproducibility, the quantity of the photoinitiator of an ingredient (C) is 1 to 10 weight sections from 0.1 preferably 20 weight sections to ingredient (A) 100 weight section. The sensitizer of an ingredient (D) can take the ranges from 0.5 to 2 from 0.1 preferably 10 weight sections to ingredient (A) 100 weight section. In order that the amount used may receive restriction with the optical density of the photosensitive layer thickness to form and its thickness, it is preferred to use it in the range in which optical density does not exceed 2 (or when considering it as transmissivity, it is preferred to consider it as the range that the transmissivity of the irradiation light at the time of hologram photography will be 1% or more).

[0043]Furthermore, various additive agents, such as publicly known thermal polymerization inhibitor, a chain transfer agent, and an antioxidant, may be added to the hologram sensitization thermal recording material of this invention if needed.

[0044]The sensitizing solution which chose each of these ingredients suitably, and was mixed and obtained at an arbitrary rate Thus, a spin coater, Using publicly known coating means, such as a roll coater and a bar coating machine, a glass plate and a polycarbonate board, It is the hologram photosensitive recording medium 1 for the usual hologram photography with which the hologram which what was applied in the shape of a coat on the substrates 2, such as a polymethylmethacrylate board and polyester film, shows to drawing 1 is produced. Furthermore on the photosensitive layer 3, the protective layer 4 may be formed as an oxygen interception film. A transparent thing is pasted together to the protective layer 4 optically [plastics, such as polyolefine, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate, glass, etc.], and it is formed in it of the coating of lamination by an extrusion machine etc., and a solution, etc. When applying a sensitizing solution, it may dilute with a suitable solvent if needed, but desiccation is required after applying on a substrate in that case. Preparing is desirable so that the transmissivity of the irradiation light at the time of photography may be 1% or more.

[0045]Drawing 2 is a schematic diagram explaining the 2 light-flux optical system for reflection type hologram photography, and the laser beam 6 oscillated from the laser 5 is irradiated by the hologram photosensitive recording medium 1 via the mirror 7, the beam splitter 8, the spatial filter 9, and the lens 10. In this invention, dry processing is performing the fixing process after the hologram photography by exposure. Although this invention does not carry out detailed explanation and graphic display, it is possible similarly about production of a transmission type hologram, and the transmission type hologram which has the outstanding hologram characteristic is obtained.

[0046]When recording a hologram image on this hologram photosensitive recording medium 1, By adding laser radiation according to a desired picture, in the strong part of a light interference operation of a laser radiation part. When the polymerization nature monomer (B) which is uniformly distributed in the solid phase of thermosetting epoxy oligomer and/or a monomer (A) and in which a radical polymerization is possible makes it expose by laser (laser interference light) exposure, by operation of a photopolymerization initiator. It polymerizes, and in order to polymer-ize, movement of the polymerization nature monomer (B) in which the radical polymerization of the circumference is possible arises. For this reason, in the strong part of the light interference of a laser radiation part, the concentration of the polymerization nature monomer (B) in which a radical polymerization is possible becomes high, and the concentration of the polymerization nature monomer (B) in which a radical polymerization is possible falls by the weak part of a light interference operation. Furthermore, thermosetting epoxy oligomer and/or a monomer (A) are extruded by the weak part of the light interference operation in a laser radiation part, the concentration in the portion becomes high, and the concentration in the strong part of the light interference operation in a laser radiation part falls. That is, refractive index difference is produced in both parts, the refractive index modulation by refractive indices differing arises from the density difference of the strong part of the light interference of the hologram photosensitive recording medium 1, and the weak part of a light interference operation by this, and hologram image record is performed. Furthermore the monomer which remained with heating (it is heat-treatment for 1 to 30 minutes at the range of 60-120 **) after hologram exposure is fixed by polymerization, and. Thermosetting epoxy oligomer and/or the monomer (A) which exist in the circumference of the interference fringe formed from the density difference produced by the polymerization of the polymerization nature monomer (B) with the strong acid by which it was generated simultaneously with radical species and which are base materials serve as the structure of cross linkage by cationic polymerization, and a refractive index becomes high, Refractive index modulation is reinforced. Weatherability, such as intensity of the hologram photosensitive recording medium 1, and chemical stability improve according to this bridge construction.

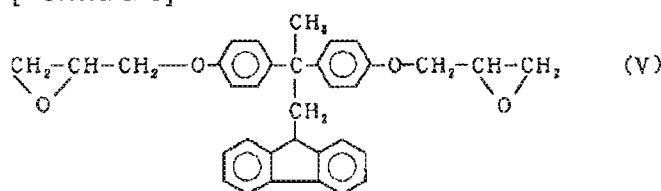
[0047]Although helium cadmium laser, argon laser, krypton laser, helium neon laser, etc. can

be used as a light source suitable for the hologram photosensitive recording material of this invention in the exposure process of an interference pattern, it is not limited to this.

[0048] Hereafter, a concrete example explains this invention still in detail.

Thermosetting epoxy monomer 100 weight section shown by <Example 1> following formula (V), [0049]

[Formula 5]



[0050] What carried out the mixture solution of triethylene-glycol-diacrylate 50 weight section and diphenyliodonium hexafluorophosphate 5 weight section, and the 3,3'-carbonyl bis(7-diethylamino)coumarin 1 weight section to 1,4-dioxane 200 weight section was used as the sensitizing solution. After having applied this sensitizing solution to the glass plate so that thickness might be about 15 microns, and forming a photosensitive layer, the photosensitive layer top was covered by the polyvinyl alcohol (PVA) film, and the hologram photosensitive recording medium was produced.

[0051] The 2 light-flux optical system for hologram photography which shows drawing 2 a hologram photosensitive recording medium performed heat-treatment at 100 °C after exposure for 30 minutes, using argon laser (514.5 nm) as a light source, and the hologram was produced.

[0052] The diffraction efficiency of the obtained hologram was measured with the spectrophotometer by a Jasco industrial company. This spectrophotometer can install a photograph multimeter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [centering on a sample] of 20 cm. The measuring condition entered 0.3-mm-wide monochromatic light into the sample at the angle of 45 degrees, and detected the diffracted light from a sample. The ratio of the biggest value and the time of receiving direct incident light, without placing a sample was made into diffraction efficiency except regular reflection light. It measured similarly about the diffraction efficiency before heating. The evaluation result is shown in Table 1. However, D.E. and R.I.C in front shows diffraction efficiency and refractive index modulation, respectively.

[0053] Instead of <Example 2-5> triethylene glycol diacrylate (TEGDA), diethylene glycol diacrylate (DEGDA), Except using neopentyl-glycol-diacrylate (NPGDA) ethylcarbitol acrylate (EKA) and 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), the production hologram of the hologram was carried out like Example 1, and diffraction efficiency was measured. It measured similarly about the diffraction efficiency before heating. The evaluation result is shown in Table 1.

[0054]

[Table 1]

	脂肪族 モノマー (B)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例1	TEGDA	20	17.1	20	0.46	89	1.68
実施例2	DEGDA	20	15.3	19	0.50	92	2.07
実施例3	NPGDA	20	14.8	18	0.50	90	2.01
実施例4	EKA	20	16.2	21	0.50	94	2.11
実施例5	HDDA	20	17.2	21	0.47	88	1.65

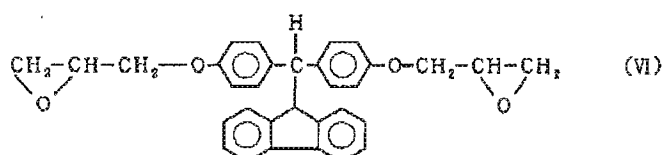
それぞれ、D.E. は屈折効率を示し、R.I.C. は屈折率変動を示す。

[0055] TEGDA; Triethylene glycol diacrylate DEGDA; Diethylene glycol diacrylate NPGDA; Neopentyl glycol diacrylate EKA; Ethylcarbitol acrylate HDDA; 1,6-hexanediol diacrylate

[0056] Except using the thermosetting epoxy monomer shown by following formula (VI) and (VII) instead of thermosetting epoxy monomer (V) of <Examples 6 and 7> example 1, respectively, production holograms were produced for the hologram like Example 1, and diffraction efficiency was measured. It measured similarly about the diffraction efficiency before heating. The evaluation result is shown in Table 2.

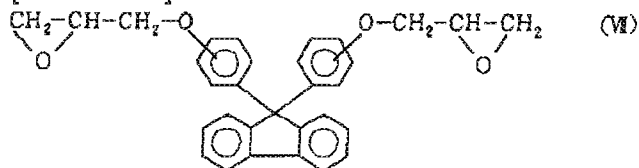
[0057]

[Formula 6]



[0058]

[Formula 7]



[0059]

[Table 2]

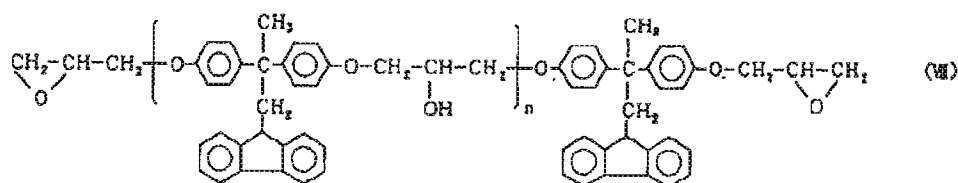
	エポキシ 単量体 (A)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例6	(V)	20	16.5	25	0.55	94	2.07
実施例7	(IV)	20	14.7	21	0.55	92	2.16

それぞれ、D.E. は屈折効率を示し、R.I.C. は屈折率変動を示す。

[0060] It was shown by following formula (VIII) instead of thermosetting epoxy monomer (V) of <Example 8-10> example 1, and except the theoretical value of n using each thermosetting epoxy oligomer which is 1, 3, and 5, respectively, production holograms were produced for the hologram like Example 1, and diffraction efficiency was measured. It measured similarly about the diffraction efficiency before heating. The evaluation result is shown in Table 3.

[0061]

[Formula 8]



[0062]

[Table 3]

	エポキシオリ ゴマー (A) のnの理論値	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例8	1	20	15.7	19	0.49	90	1.90
実施例9	3	20	16.3	20	0.48	90	1.83
実施例10	5	20	15.4	18	0.48	87	1.79

それぞれ、D.E. は屈折効率を示し、R.I.C. は屈折率変動を示す。

[0063] Instead of the 3,3'-carbonyl bis(7-diethylamino)coumarin which is a sensitizer of <Example 11-14> example 1, 3-ethyl-5-[ethylidene [2 -(3-ethyl-2-benzothia ZORIRIDEN)-]] rhodanine (Dye-1), ****_***** tetrabenzoporphyrin (Dye-2), 3-(2'-benzimidazole)7-N, and N-diethylamino coumarin (Dye-3), Except using 2-benzoyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-2-pro PENENI tolyl (Dye-4), respectively, the hologram was produced like Example 1 and diffraction efficiency was measured. It measured similarly about the diffraction efficiency before heating. The evaluation result is shown in Table 4. However, when exposing, 488-nm light was used for Dye-1, Dye-3, and Dye-4 instead of 514.5 nm of argon laser, and the 647-nm light of krypton laser was used for Dye-2.

[0064]

[Table 4]

	増感剤)	露光量 (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	加熱前		加熱後	
				D.E. (%)	R.I.C. (×100)	D.E. (%)	R.I.C. (×100)
実施例11	Dye-1	30	13.3	13	0.46	85	1.97
実施例12	Dye-2	30	16.8	23	0.51	92	1.89
実施例13	Dye-3	30	15.6	24	0.56	90	1.91
実施例14	Dye-4	30	14.5	17	0.50	88	1.94

それぞれ、D.E. は回折効率を示し、R.I.C. は回折率変動を示す。

[0065]Dye-1; . 3-ethyl-5-[ethylidene [2 -(3-ethyl-2-benzothia ZORIRIDEN)-]] rhodanine Dye-2; ****_***** tetrabenzoporphyrin Dye-3; 3-(2'-benzimidazole)7-N and N-diethylamino coumarin Dye-4; . 2-benzoyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-2-pro PENENI tolyl [0066]Even if it neglected the hologram of Example 1-14 under the environment of 10 hours at 180 days and 150 ** by 25 ** and 60%RH, the decline in diffraction efficiency was not accepted.

[0067]

[Effect of the Invention]Thermosetting epoxy oligomer and/or the monomer containing the fluorene derivative which cationic polymerization is possible at solvent fusibility as are stated above, and described above in this invention, and is a solid in ordinary temperature and ordinary pressure, (B) The polymerization nature monomer which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds whose boiling points it is a fluid in ordinary temperature and ordinary pressure, and are not less than 100 ** in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible, and differs in thermosetting epoxy oligomer (A) and a refractive index, (C) If it exposes in chemical action radiation, constitute from sensitizing dye which carries out sensitization of the photoinitiator which generates simultaneously radical species and BURENSUTTEDO acid, or Lewis acid which activates a radical polymerization and cationic polymerization, and the (D) photoinitiator (E).

Therefore, while having the sensitivity, the resolution, diffraction efficiency, and transparency which were excellent in the light region in especially dry processing, it excels in weatherability, such as heat resistance, and the chemically stable hologram photosensitive recording material and photosensitive recording medium for holograms can be provided.

It can use for the photosensitive recording material for holograms for HOE with a very high military requirement.

[Translation done.]